

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-118829

(43)公開日 平成9年(1997)5月6日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/00	K A A		C 0 8 L 101/00	K A A
C 0 7 F 7/00			C 0 7 F 7/00	
C 0 8 K 3/04	K A B		C 0 8 K 3/04	K A B
	K A D		3/20	K A D
	K A H		3/36	K A H
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-279244

(22)出願日 平成7年(1995)10月26日

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社
東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72)発明者 柳沢 健一

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(54)【発明の名称】 熱硬化性樹脂複合材料の製造方法及び熱硬化性樹脂複合材料

(57)【要約】

【課題】 強度、耐衝撃性、成形加工性が大幅に改善された熱硬化性樹脂複合材料及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 水酸基を有する微粒粉末(a)と官能基を1個以上有するシランカップリング剤(b)を混合攪拌して微粒粉末表面を該シランカップリング剤で反応被覆した後、更に該シランカップリング剤の官能基と反応可能な官能基を2個以上有する熱硬化性樹脂(c)を添加し、反応させることにより、微粒粉末表面に熱硬化性樹脂を固定する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸基を有する微粒粉末(a)と官能基を1個以上有するシランカップリング剤(b)を混合攪拌して微粒粉末表面を該シランカップリング剤で反応被覆した後、更に該官能基と反応可能な官能基を2個以上有する熱硬化性樹脂(c)と触媒(d)を添加し、反応させることにより、微粒粉末表面に熱硬化性樹脂を固定することを特徴とする熱硬化性樹脂複合材料の製造方法。

【請求項2】 微粒粉末(a)が平均粒子径100 μ m以下である請求項1記載の熱硬化性樹脂複合材料の製造方法。

【請求項3】 微粒粉末(a)が、カーボンブラック、結晶シリカ、溶融シリカ、シリカゲル、アルミナのなかから選ばれた少なくとも1つ以上である請求項1又は2記載の熱硬化性樹脂複合材料の製造方法。

【請求項4】 シランカップリング剤の官能基がアミノ基又はエポキシ基である請求項1、2又は3記載の熱硬化性樹脂複合材料の製造方法。

【請求項5】 熱硬化性樹脂(c)の官能基が、エポキシ基、水酸基又はアミノ基である請求項1、2、3又は4記載の熱硬化性樹脂複合材料の製造方法。

【請求項6】 熱硬化性樹脂(c)がフェノール樹脂又はエポキシ樹脂である請求項1、2、3、4又は5記載の熱硬化性樹脂複合材料の製造方法。

【請求項7】 触媒(d)が有機リン化合物、イミダゾール類、アミン類の中から選ばれた少なくとも1種以上である請求項1、2、3、4、5又は6記載の熱硬化性樹脂複合材料の製造方法。

【請求項8】 請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の製造方法により得られる熱硬化性樹脂複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、分散性、機械特性が良好な熱硬化性樹脂複合材料の製造方法及び熱硬化性樹脂複合材料に関するものである。更に詳しくは、水酸基を有する微粒粉末と官能基を1個以上有するシランカップリング剤を混合攪拌して微粒粉末表面をカップリング剤で反応被覆した後、更に該官能基と反応可能な官能基を2個以上有する熱硬化性樹脂を添加し、反応させることにより得られる熱硬化性樹脂複合材料の製造方法及び熱硬化性樹脂複合材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、熱硬化性樹脂成形材料には、強度、耐衝撃性、耐熱性、成形性等の向上及び低コスト化等の理由から無機充填材が大量に配合されている。しかしながら、有機物である樹脂と無機物である無機充填材とは親和性が少ないので分散しづらく、それぞれが独立して存在しているため、熱応力などの外力が加わった際には、最も力学的に弱い部分である樹脂と無機充填材

の界面部分から破壊が起き、充分な特性向上が計れないという問題がある。従来この問題を解決する方法として、カップリング剤を配合する方法が行われているが、カップリング剤は、条件を選べば、水酸基を有する無機充填材とは反応するが、カップリング剤が相手側の樹脂と反応しうる官能基を有している場合でも、反応性が高くないので必ずしも反応せず、又、反応程度についても明確には把握されていないのが現状である。以上から、熱硬化性樹脂成形材料では、無機充填材の分散性及び樹脂と無機充填材との界面強度が良好なものは未だ開発されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の事情を考慮し、従来の熱硬化性樹脂成形材料では困難であった問題を解決するためになされたものであり、無機充填材の分散性及び樹脂と無機充填材との界面強度が良好な熱硬化性樹脂複合材料の製造方法及び熱硬化性樹脂複合材料を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、水酸基を有する微粒粉末(a)と官能基を1個以上有するシランカップリング剤(b)を混合攪拌して微粒粉末表面を該シランカップリング剤で反応被覆した後、更に該官能基と反応可能な官能基を2個以上有する熱硬化性樹脂(c)と触媒(d)を添加し、反応させることにより、微粒粉末表面に熱硬化性樹脂を固定することを特徴とする熱硬化性樹脂複合材料の製造方法及び熱硬化性樹脂複合材料に関するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の(a)成分として用いられる微粒粉末は、その表面に水酸基を有することが必要であり、具体例としては、カーボンブラック、結晶シリカ、溶融シリカ、シリカゲル、アルミナ等が例示できる。ここで、微粒粉末の平均粒子径が100 μ m以下であるとより高分散が達成できる。本発明の(b)成分として用いられる官能基を1個以上有するシランカップリング剤としては公知のものが使用でき、具体例としては、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシシリルプロピルナジック酸無水物、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等が上げられるが、中でも官能基の種類としては、アミノ基又はエポキシ基が好ましい。

【0006】また本発明の(c)成分として用いられる熱硬化性樹脂は、シランカップリング剤の官能基と反応しうる官能基を分子内に2個以上有するものであれば公知のものが使用できる。シランカップリング剤の官能基と反応しうる官能基としては、水酸基、アミノ基、エポキシ基等があるが、中でもエポキシ基、フェノール性水酸基又はアミノ基を有するものが好ましい。具体例としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、

メラミン樹脂、又はウレタン樹脂等が上げられる。本発明の(d)成分として用いられる触媒は、シランカップリング剤の官能基と熱硬化性樹脂との反応を促進するものであれば公知のものが使用でき、具体例としては、2, 4, 6-トリス(ジアミノメチル)フェノール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-1, 2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等が上げられる。

【0007】本発明の熱硬化性樹脂複合材料を得るには、まず、官能基を1個以上有するシランカップリング剤と表面に水酸基を有する微粒粉末とを混合攪拌し、微粒粉末の表面を該シランカップリング剤で反応被覆する。シランカップリング剤の配合量は、微粒粉末100重量部に対して0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部である。被覆処理法としては、水、アルコール、メチルエチルケトン、トルエン等の溶媒中で混合攪拌を行う湿式法、あるいはヘンシェルミキサー等の高速攪拌機を用いドライブレンドする乾式法等が上げられるが、湿式法がより好ましい。本発明の熱硬化性樹脂複合材料は、このようにして得られた表面が官能基を1個以上有するシランカップリング剤で反応被覆された微粒粉末に該官能基と反応しうる官能基を2個以上有する熱硬化性樹脂を溶解させた有機溶媒の溶液を添加し、同様に湿式法又は乾式法で混合攪拌し、溶媒を減圧下で除去した後、熱処理を行うことにより得られる。熱処理条件としては、50℃~120℃で1~5時間処理が好ましい。

【0008】該カップリング剤と熱硬化性樹脂とは、シランカップリング剤の官能基と反応しうる熱硬化性樹脂中の官能基当量(C)/シランカップリング剤の官能基当量(B)が、 $0.1 \leq \text{官能基当量(C)} / \text{官能基当量(B)} \leq 10$ 、特に $0.2 \leq \text{官能基当量(C)} / \text{官能基当量(B)} \leq 7$ の範囲内とすることが好ましい。この官能基当量比が0.1未満では、熱硬化性樹脂比率が低くなるため、流動性、成形加工性が低下する傾向にあり、10を越えると、微粒粉末との化学結合を有さない熱硬化性樹脂が多くなるため、微粒粉末の分散性が低下する傾向にあり、又、樹脂組成物を架橋させて得られる硬化物の各種特性が低下する傾向にある。このようにして得られた本発明の熱硬化性樹脂複合材料を従来公知のエポキシ樹脂、フェノール樹脂系成形材料用樹脂組成物等に配合し、この組成物を硬化させた場合、強度、耐衝撃性、耐熱性、成形性等の著しい改善が可能となる。この理由として、以下のことが考えられる。

【0009】即ち、本発明の新規な熱硬化性樹脂複合材料は、微粒粉末表面に熱硬化性樹脂自体が固定化されている為、組成物に配合した際、従来の熱硬化性樹脂組成物に比べ微粒粉末が予め均一に分散しているため、微粒粉末の配合比率を大幅に増加させることが容易に行え

る。又、従来の熱硬化性樹脂では、有機物である樹脂と無機物である無機充填材とは親和性が少ないので分散しづらく、それぞれが独立して存在しているため、熱応力などの外力が加わった際には、最も力学的に弱い部分である樹脂と無機充填材の界面部分から破壊が起き、十分な特性向上が図れないが、本発明の新規な熱硬化性樹脂複合材料は、微粒粉末表面に熱硬化性樹脂自体が固定化されている為、微粒粉末と熱硬化性樹脂との間の界面が強固であり、且つ両者の親和性も良好であるため、本発明の熱硬化性樹脂複合材料を用いた熱硬化性樹脂組成物の各種特性が向上したものと考えられる。

【0010】

【実施例】以下に示すエポキシ樹脂成形材料の実施例1~4及び比較例1~2において配合した各成分は以下の通りである。

<熱硬化性樹脂複合材料1>攪拌機付きのフラスコの中に結晶シリカ(住友石炭鉱業(株)製 SQ-H14G; 平均粒子径 約14 μ m) 450g、トルエン500gを添加し、攪拌機で攪拌しながら滴下ロートにてエポキシ基含有シランカップリング剤(γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 日本ユニカー(株)製 A-187、エポキシ当量236) 22.5gを添加し、80℃で3時間攪拌後、フェノールノボラック樹脂(住友デュレズ(株)製 PR-51470; OH当量105) 50g、触媒(2-フェニルイミダゾール、四国化成(株)製) 1gを配合した後、溶媒を減圧化で除去し、次いで、小型のヘンシェルミキサーに投入し、500~700rpmで攪拌しながら、更に温度80℃~120℃で1~3時間反応させて本発明の熱硬化性樹脂複合材料を得た。得られた熱硬化性樹脂複合材料を赤外線吸収スペクトル、固体NMRでチェックした結果、シランカップリング剤と結晶シリカ及びフェノール樹脂の水酸基が反応していることが確認できた。

【0011】<熱硬化性樹脂複合材料2>攪拌機付きのフラスコの中に結晶シリカ(住友石炭鉱業(株)製 SQ-H14G; 平均粒子径 約14 μ m) 450g、トルエン500gを添加し、攪拌機で攪拌しながら滴下ロートにてアミノ基含有シランカップリング剤(γ -アミノプロピルトリメトキシシラン 日本ユニカー(株)製 A-1100、アミン当量110.7) 10.5gを添加し、80℃で3時間攪拌後、クレゾールノボラックエポキシ樹脂(日本化薬(株)製 EOCN-102; エポキシ当量210) 100g、触媒(2-フェニルイミダゾール、四国化成(株)製) 1gを配合した後、溶媒を減圧下で除去し、次いで、小型のヘンシェルミキサーに投入し、500~700rpmで攪拌しながら、更に温度80℃~120℃で1~3時間反応させて本発明の熱硬化性樹脂複合材料を得た。得られた熱硬化性樹脂複合材料を赤外線吸収スペクトル、固体NMRでチェックした結果、シランカップリング剤と結晶シリカの水酸

基及びエポキシ樹脂のエポキシ基が反応していることが確認できた。

【0012】＜熱硬化性樹脂複合材料3＞攪拌機付きのフラスコの中に溶融シリカ（住友石炭鉱業（株）製 SS-F5；平均粒子径 約14 μ m）450g、トルエン500gを添加し、攪拌機で攪拌しながら滴下ロートにてアミノ基含有シランカップリング剤（ γ -アミノプロピルトリメトキシシラン 日本ユニカー（株）製 A-1100、アミン当量110.7）10.5gを添加し、80℃で3時間攪拌後、クレゾールノボラックエポキシ樹脂（日本化薬（株）製 EOCN-102；エポキシ当量210）100g、触媒（2-フェニルイミダゾール、四国化成（株）製）1gを配合した後、溶媒を減圧下で除去し、次いで、小型のヘンシェルミキサーに投入し、500～700rpmで攪拌しながら、更に温度80℃～120℃で1～3時間反応させて本発明の熱硬化性樹脂複合材料を得た。得られた熱硬化性樹脂複合材料を赤外線吸収スペクトル、固体NMRでチェックした結果、シランカップリング剤と溶融シリカの水酸基及びエポキシ樹脂のエポキシ基が反応していることが確認できた。

【0013】＜熱硬化性樹脂複合材料4＞攪拌機付きのフラスコの中に溶融シリカ（住友石炭鉱業（株）製 SS-F5；平均粒子径 約14 μ m）450g、トルエン500gを添加し、攪拌機で攪拌しながら滴下ロートにてエポキシ基含有シランカップリング剤（ γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 日本ユニカー（株）製 A-187、エポキシ当量236）22.5gを添加し、80℃で3時間攪拌後、フェノールノボラ*

*ック樹脂（住友デュレズ（株）製 PR-51470；OH当量105）50g、触媒（2-フェニルイミダゾール、四国化成（株）製）1gを配合した後、溶媒を減圧下で除去し、次いで、小型のヘンシェルミキサーに投入し、500～700rpmで攪拌しながら、更に温度80℃～120℃で1～3時間反応させて本発明の熱硬化性樹脂複合材料を得た。得られた熱硬化性樹脂複合材料を赤外線吸収スペクトル、固体NMRでチェックした結果、シランカップリング剤と溶融シリカ及びフェノール樹脂の水酸基が反応していることが確認できた。

【0014】《実施例1～4及び比較例1～2》第1～2表に示す配合原料を混合、混練、粉碎してエポキシ樹脂成形材料を得、該成形材料をトランスファー成形して成形品を得た。その成形品の評価結果も合わせて第1表に示す。尚、得られた成形品の特性評価は下記の方法で行った。

(1) ヒートサイクル：30×25×5mmの成形品の底面に25×25×3mmの銅板を埋め込み、-40℃と+200℃の恒温槽に各30分ずつ入れ、100サイクル繰り返した後の樹脂クラックを調べた。

(2) 曲げ強さ：JIS K6911に準じて測定した。

(3) スパイラルフロー：EMMI規格に準じた金型を使用し、175℃、70Kg/cm²の条件で測定した。

(4) 成形外観（成形品表面を目視で判定した。成形品の表面が平滑な場合は○、凹凸が生じたものは×とした。）

【0015】

【表1】

		実 施 例			
		1	2	3	4
組 成 部	クレゾールノボラックエポキシ樹脂 エポキシ当量210、軟化点71℃	100			100
	複合材料1（当量比約5）	500			
	複合材料2（当量比約5）		550		
	複合材料3（当量比約5）			550	
	複合材料4（当量比約5）				500
	フェノールノボラック樹脂 （OH当量105、軟化点95℃）		50	50	
重 量 部	トリフェニルホスフィン	2	2	2	2
	シランカップリング剤	2	2	2	2
	カルナバワックス	3	3	3	3
	カーボンブラック	3	3	3	3
物 性	ヒートサイクル試験	0/20	0/20	0/20	0/20
	曲げ強さ（N/mm ² ）	147	158	167	138
	スパイラルフロー（cm）	98	89	87	99
	成形外観	○	○	○	○

【0016】

* * 【表2】

		比 較 例	
		1	2
組 成 部 重 量 部 分	クレゾールノボラックエポキシ樹脂 (エポキシ当量210、軟化点71℃)	100	100
	フェノールノボラック樹脂 (OH当量105、軟化点95℃)	50	50
	結晶シリカ (SQ-H14G)	450	
	溶融シリカ (SS-F5)		450
	トリフェニルホスフィン	2	2
	シランカップリング剤	2	2
	カルナバワックス	3	3
物 性	カーボンブラック	3	3
	ヒートサイクル試験	20/20	4/20
	曲げ強さ (N/mm ²)	118	96
	スパイラルフロー (cm)	81	65
性	成形外観	△	△

【0017】

【発明の効果】本発明の製造方法により、無機充填材の分散性及び樹脂と無機充填材との界面強度が良好な熱硬※

※化性樹脂複合材料が得られ、該熱硬化性樹脂複合材料を用いることにより、分散性、機械特性に優れる熱硬化性樹脂組成物が得られる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C08L 61/00
63/00

識別記号

LMQ
NLD

庁内整理番号

FI

C08L 61/00
63/00

技術表示箇所

LMQ
NLD

PAT-NO: JP409118829A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09118829 A
TITLE: PRODUCTION OF THERMOSETTING
RESIN COMPOSITE MATERIAL AND
THERMOSETTING RESIN
COMPOSITE MATERIAL PRODUCED
THEREBY
PUBN-DATE: May 6, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YANAGISAWA, KENICHI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SUMITOMO BAKELITE CO LTD	N/A

APPL-NO: JP07279244
APPL-DATE: October 26, 1995

INT-CL (IPC): C08L101/00 , C07F007/00 ,
C08K003/04 , C08K003/20 ,
C08K003/36 , C08L061/00 ,
C08L063/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject material having excellent dispersibility of an inorganic filler and high interfacial strength

between a resin and the inorganic filler by coating the surface of fine powder with a silane coupling agent by reaction coating and adding a thermosetting resin to the coated powder.

SOLUTION: (A) Fine powder having hydroxyl group, preferably having an average particle diameter of $\leq 100 \mu\text{m}$ and selected from carbon black, crystalline silica, fused silica, silica gel and alumina is mixed with (B) a silane coupling agent having one or more functional groups to effect the reaction coating of the surface of the component A with the component B. The product is incorporated with (C) a thermosetting resin having ≥ 2 functional groups reactive with the functional group of the component B and (D) a catalyst, and the components are made to react with each other to fix the component C to the surface of the component A. Preferably, the functional group of the component B is amino or epoxy, the functional group of the component C is epoxy, hydroxy or amino, the component C is especially phenolic resin or epoxy resin and the component D is an organophosphorus compound, imidazole, etc.

COPYRIGHT: (C)1997, JPO